

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年12月 5日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-370151

出 願 人  
Applicant(s):

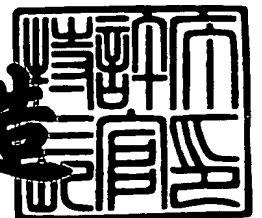
富士写真フイルム株式会社



2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3081066

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0069

【提出日】 平成12年12月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 三島 雅之

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080012

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高石 橘馬

    【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009324

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9907443

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に透明電極、燐光発光性化合物を含有する発光層を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を製膜して発光積層体を作成し、前記発光積層体に封止部材を設置し前記有機化合物層を外部の空気から遮断して得られる発光素子において、前記発光層を製膜する工程、前記背面電極を製膜する工程、及び前記封止部材を設置する工程が、水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下である雰囲気下で行われることを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 基材上に透明電極、燐光発光性化合物を含有する発光層を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を製膜して発光積層体を作成し、前記発光積層体に封止部材を設置し前記有機化合物層を外部の空気から遮断して発光素子を製造する方法において、前記発光層を製膜する工程、前記背面電極を製膜する工程、及び前記封止部材を設置する工程を、水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下である雰囲気下で行うことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の発光素子の製造方法において、前記発光層を製膜した後から前記封止部材を設置するまでの間、前記有機化合物層を空気中に暴露しないことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 に記載の発光素子の製造方法において、前記有機化合物層の少なくとも一層を湿式製膜法により製膜することを特徴とする発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光輝度、発光効率及び耐久性に優れた発光素子、並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機物質を使用した有機発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表

示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、近年活発な研究開発が進められている。一般に有機発光素子は発光層を含む有機化合物層及び該有機化合物層を挟んだ一対の対向電極から構成される。このような有機発光素子に電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られる。

## 【0003】

従来の有機発光素子は、駆動電圧が高く発光輝度及び発光効率が低いという問題を有している。近年、この問題を解決するための技術が種々報告されており、例えば有機化合物の蒸着により形成した有機薄膜を有する有機発光素子が知られている（アプライド フィジクス レターズ，51巻，913頁，1987年）。この有機発光素子は電子輸送材料からなる電子輸送層と正孔輸送材料からなる正孔輸送層の積層二層構造を有し、単層型素子に比べて大幅に向上した発光特性を示す。正孔輸送材料としては低分子アミン化合物、電子輸送材料兼発光材料としては8-キノリノールのアルミニウム錯体（Alq）を用いており、発光色は緑色である。蒸着有機薄膜を有する有機発光素子はその後も数多く報告されている（マクロモレキュラー シンポジウム，125巻，1頁，1997年に記載の参考文献参照）が、このような有機発光素子は無機LED素子や蛍光管に比べると非常に発光効率が低く、このことが実用化に際し大きな問題となっている。

## 【0004】

従来の有機発光素子の殆どは有機発光材料の一重項励起子から得られる蛍光発光を利用したものである。単純な量子化学のメカニズムにおいては、励起子状態において蛍光発光が得られる一重項励起子と燐光発光が得られる三重項励起子の比は1対3である。即ち、蛍光発光を利用している限りは励起子の25%しか有効活用できず、蛍光発光素子の発光効率は低い。このような状況下、最近、イリジウムのフェニルピリジン錯体を用いた燐光発光素子が報告された（アプライド フィジクス レター，75巻，4頁，1999年、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス，38巻，L1502頁，1999年等）。これらの燐光発光素子

は従来の蛍光発光素子に比べて2～3倍の発光効率を示すが、その発光効率は理論的な発光効率限界よりは低く、実用化のためには更なる発光効率向上が求められている。また、従来の蛍光発光素子と比較して、該燐光発光素子は耐久性の点で劣っており、その改良が強く望まれている。

#### 【0005】

一方、有機発光素子の有機化合物層を形成する際には、蒸着法、スパッタ法、CVD、PVD、溶剤を用いた塗布法等の様々な方法が使用できるが、これらの方法の中で、製造工程の簡略化、製造コストの低減、加工性の改善、バックライトや照明光源等のフレキシブルな大面積素子への応用等の観点からは塗布法等の湿式製膜法が有利である。上述した公知の燐光発光素子においては、蒸着法等の乾式法により低分子化合物からなる有機化合物層を製膜するため、該低分子化合物の結晶化による素子の劣化が避けられず、また、製造コストが高く、製造効率が悪いという重大な問題がある。高分子化合物を湿式製膜法により製膜した有機発光素子は既に幾つか報告されており、該高分子化合物としては緑色発光を示すポリパラフェニレンビニレン（ネイチャー，347巻，539頁，1990年）、赤橙色発光を示すポリ(3-アルキルチオフェン)（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス，30巻，L1938頁，1991年）、青色発光を示すポリアルキルフルオレン（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス，30巻，L1941頁，1991年）等が提案されている。また、特開平2-223188号は低分子化合物をバインダー樹脂に分散させ、湿式塗布により製膜する方法を報告している。しかしながら、これら湿式製膜型素子はいずれも一重項励起子を利用したものであり、発光効率が低いという根本的な問題は残る。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光輝度、発光効率及び耐久性に優れ、製造コストが低く、且つ大面積化が可能であるためにフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子、並びにその製造方法を提供することである。

#### 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、三重項励起子を利用する燐光発光素子は、一重項励起子を利用する蛍光発光素子とは異なり水及び酸素の影響を受けやすく、それらにより消光現象が引き起こされる事実を見出し、水分濃度及び酸素濃度が低い雰囲気下で発光層及び背面電極を製膜し封止部材により封止することによって、発光特性及び耐久性に優れた燐光発光素子が得られることを発見し、本発明に想到した。

## 【0008】

即ち、本発明の発光素子は、基材上に透明電極、燐光発光性化合物を含有する発光層を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を製膜して発光積層体を作成し、該発光積層体に封止部材を設置し有機化合物層を外部の空気から遮断して得られ、発光層を製膜する工程、背面電極を製膜する工程、及び封止部材を設置する工程が、水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下である雰囲気下で行われることを特徴とする。本発明の発光素子は発光輝度、発光効率及び耐久性に優れておりとともに、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる。

## 【0009】

また、本発明の製造方法は、上記本発明の発光素子を製造する方法であって、基材上に透明電極、燐光発光性化合物を含有する発光層を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を製膜して発光積層体を作成し、発光積層体に封止部材を設置し有機化合物層を外部の空気から遮断して発光素子を製造する方法であって、発光層を製膜する工程、背面電極を製膜する工程、及び封止部材を設置する工程を、水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下である雰囲気下で行うことを特徴とする。

## 【0010】

本発明においては、上記発光層を製膜した後から封止部材を設置するまでの間、有機化合物層を空気中に暴露しないことが好ましい。また、有機化合物層の少なくとも一層を湿式製膜法により製膜すると、発光素子を低コストで製造でき、また素子の大面積化が可能となるため好ましい。

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

本発明の発光素子は、基材上に透明電極、一層以上の有機化合物層及び背面電極を製膜して発光積層体を作成し、発光積層体に封止部材を設置し有機化合物層を外部の空気から遮断して発光素子を製造する本発明の製造方法によって得ることができる。有機化合物層は発光層を含み、発光層は燐光発光性化合物を含有する。必要に応じて発光層以外の有機化合物層や保護層等を有していてもよい。なお、本発明において発光積層体とは、基材、透明電極、一層以上の有機化合物層及び背面電極を含む構造体をいう。

## 【0012】

本発明においては、発光層を製膜する工程、背面電極を製膜する工程、及び封止部材を設置する工程を、水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下である雰囲気下で行う。これにより、製造した発光素子の内部に残留する水分及び酸素の量を低減でき、その結果、三重項励起子の消滅を抑制することができ、高い発光輝度、発光効率及び耐久性を示す発光素子が得られる。発光層以外の有機化合物層や保護層等も、上記雰囲気下で好ましく製膜できる。特に、発光層を製膜した後から封止部材を設置するまでの一連の工程において、有機化合物層を空气中に暴露しないことが好ましい。

## 【0013】

上記水分濃度は100ppm以下であればよく、好ましくは50ppm以下、より好ましくは30ppm以下とする。また、上記酸素濃度は100ppm以下であればよく、好ましくは50ppm以下、より好ましくは30ppm以下とする。

## 【0014】

本発明の発光素子において、発光積層体の構成は、基材上に透明電極／発光層／背面電極、透明電極／発光層／電子輸送層／背面電極、透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極、透明電極／正孔輸送層／発光層／背面電極、透明電極／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極、透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極等をこの順に積層した構成、これらを逆に積層した構成等であってよい。発光層は燐光発光性化合物

を含有し、通常、透明電極から発光が取り出される。各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」（テクノタイムズ社）等に記載されている。

## 【0015】

有機化合物層の形成位置は特に制限されず、発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができるが、透明電極又は背面電極上に形成するのが好ましい。このとき有機化合物層は透明電極又は背面電極の全面又は一部に形成してよい。有機化合物層の形状、大きさ及び厚みも目的に応じて適宜選択することができる。

## 【0016】

有機化合物層は乾式製膜法又は湿式製膜法により製膜してよいが、湿式製膜法を用いると有機化合物層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られ、好ましい。本発明では有機化合物層の少なくとも一層を湿式製膜法により製膜するのが好ましい。乾式製膜法としては蒸着法、スパッタ法等が使用でき、湿式製膜法としてはディッピング法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等が使用可能である。これらの製膜法は有機化合物層の材料に応じて適宜選択できる。湿式製膜法により製膜した場合は製膜した後に乾燥してよい。乾燥は塗布層が損傷しないように温度、圧力等の条件を選択して行う。

## 【0017】

上記湿式製膜法で用いる塗布液は通常、有機化合物層の材料と、それを溶解又は分散するための溶剤からなる。溶剤は特に限定されず、有機化合物層に用いる材料に応じて選択すればよい。溶剤の具体例としては、ハロゲン系溶剤（クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等）、芳香族系溶剤（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸 n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸ジエチ



ル等)、エーテル系溶剤(テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、アミド系溶剤(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。なお、塗布液中の溶剤に対する固形分量は特に制限はなく、塗布液の粘度も製膜方法に応じて任意に選択することができる。

## 【0018】

本発明の発光素子は、例えば、グローブボックスにスピンコーター、蒸着装置、スパッタ装置等の発光層及び背面電極を製膜するための機器を連結してなる装置を用いて製造することができる。上記発光層を製膜する工程、背面電極を製膜する工程及び封止部材を設置する工程を行う際には、グローブボックスを水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下の不活性ガスで置換する。不活性ガスとしては窒素、アルゴン等が使用できる。

## 【0019】

例えば、発光層を湿式製膜法により製膜する場合は、まず基材上に透明電極を設置し、これを水分濃度及び酸素濃度が100ppm以下の不活性ガスで置換したグローブボックス内に入れ、加熱等により乾燥する。乾燥後、グローブボックス内でスピンコーター等により塗布液を透明電極上に塗布し、乾燥して発光層を製膜する。続いてこれをグローブボックスに連結された蒸着機器に移し、背面電極を製膜し、発光積層体を得る。更に、得られた発光積層体を再びグローブボックス内に戻し、封止部材により発光層を封止して、本発明の発光素子が得られる。

## 【0020】

本発明の発光素子は通常、その透明電極と背面電極との間に2～40ボルト程度の直流電圧(交流成分を含んでもよい)又は直流電流を印加すると発光する。また、本発明の発光素子を駆動する際には、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号等に記載の駆動方法を利用することができる。以下、本発明の発光素子をなす各構成要素について詳述するが、本発明はそれらにより限定されない。

## 【0021】

## (A) 基材

本発明で使用する基材は、ジルコニア安定化イットリウム (YSZ)、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルやポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、テフロン、ポリテトラフルオロエチレン-ポリエチレン共重合体等の高分子材料等からなるものであってよい。基材は単一材料で形成しても、2種以上の材料で形成してもよい。中でも、フレキシブルな発光素子を形成するためには高分子材料が好ましく、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性及び加工性に優れ、且つ低通気性及び低吸湿性であるポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンや、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、テフロン、ポリテトラフルオロエチレン-ポリエチレン共重合体等のフッ素原子を含む高分子材料がより好ましい。

#### 【0022】

基材の形状、構造、大きさ等は発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。形状は板状とするのが一般的である。構造は単層構造であっても積層構造であってもよい。基材は単一の部材で形成しても、2以上の部材で形成してもよい。また、基材は無色透明であっても有色透明であってもよいが、発光層から発せられる光を散乱又は減衰させることがない点で無色透明であるのが好ましい。

#### 【0023】

基材の電極側の面、電極と反対側の面又はその両方に透湿防止層(ガスバリア層)を設けてもよい。透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素、酸化ケイ素等の無機物を用いるのが好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法等により成膜できる。また、基材には必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

#### 【0024】

#### (B)透明電極

通常、透明電極は有機化合物層に正孔を供給する陽極としての機能を有するが

、陰極として機能させることもでき、この場合背面電極を陽極として機能させる。以下、透明電極を陽極とする場合について説明する。

## 【0025】

透明電極の形状、構造、大きさ等は特に制限されず、発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。透明電極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。具体例としては、アンチモンをドーピングした酸化スズ (ATO)、フッ素をドーピングした酸化スズ (FTO)、半導性金属酸化物 (酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) 等)、金属 (金、銀、クロム、ニッケル等)、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質 (ヨウ化銅、硫化銅等)、有機導電性材料 (ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等) 及びこれとITOとの積層物等が挙げられる。

## 【0026】

透明電極は印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD、プラズマCVD法等の化学的方法等によって基材上に形成することができる。形成方法は透明電極材料との適性を考慮して適宜選択すればよい。例えば、透明電極の材料としてITOを用いる場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等を用いればよい。また透明電極の材料として有機導電性材料を用いる場合には、湿式製膜法を用いてよい。

## 【0027】

透明電極のパターニングはフォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うことができる。また、マスクを用いた真空蒸着やスパッタリング、リフトオフ法、印刷法等によりパターニングしてもよい。

## 【0028】

透明電極の形成位置は発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択してよいが、基材上に形成するのが好ましい。このとき透明電極は基材の表面全体に形成して

も一部のみ形成してもよい。

【0029】

透明電極の厚みはその材料に応じて適宜選択すればよいが、通常10nm～50 $\mu$ mであり、好ましくは50nm～20 $\mu$ mである。透明電極の抵抗値は $10^3\Omega/\square$ 以下とするのが好ましく、 $10^2\Omega/\square$ 以下とするのがより好ましい。透明電極は無色透明であっても有色透明であってもよい。透明電極側から発光を取り出すためには、その透過率は60%以上とするのが好ましく、70%以上とするのがより好ましい。透過率は分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

【0030】

また、「透明導電膜の新展開」（沢田豊監修、シーエムシー刊、1999年）等に詳細に記載されている電極も本発明に適用できる。特に耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、透明電極材料としてITO又はIZOを使用し、150℃以下の低温で製膜するのが好ましい。

【0031】

(C)背面電極

通常、背面電極は有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有するが、陽極として機能させることもでき、この場合上記透明電極を陰極として機能させる。以下、背面電極を陰極とする場合について説明する。

【0032】

背面電極の形状、構造、大きさ等は特に制限されず、発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。背面電極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4.5eV以下の材料を用いる。具体例としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、希土類金属（イッテルビウム等）等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させるためには2種以上を併用するのが好ましい。これら材料の中で、電子注入性の観点からはアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性の観点からはアルミニ

ウムを主体とする材料が好ましい。ここでアルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01~10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金又は混合物（リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金等）を指す。背面電極の材料としては、特開平2-15595号、特開平5-121172号等に詳述されているものも使用できる。

## 【0033】

背面電極は印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD、プラズマCVD法等の化学的方法等によって形成することができる。形成方法は背面電極材料との適性を考慮して適宜選択すればよい。例えば、背面電極の材料として2種以上の金属等を用いる場合には、その材料を同時又は順次にスパッタして形成できる。

## 【0034】

背面電極のパターニングはフォトリソグラフィー等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うことができる。また、マスクを用いた真空蒸着やスパッタリング、リフトオフ法、印刷法等によりパターニングしてもよい。

## 【0035】

背面電極の形成位置は発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択してよいが、有機化合物層上に形成するのが好ましい。このとき背面電極は有機化合物層の表面全体に形成しても一部のみに形成してもよい。また、背面電極と有機化合物層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等からなる誘電体層を0.1~5 nmの厚みで設置してもよい。誘電体層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

## 【0036】

背面電極の厚みはその材料に応じて適宜選択すればよいが、通常10nm~5  $\mu$ mであり、好ましくは50nm~1  $\mu$ mである。背面電極は透明であっても不透明であってもよい。透明背面電極は、上述した材料の層を1~10nmの厚みに薄く製膜し、更にITOやIZO等の透明導電性材料を積層して形成してよい。

## 【0037】

## (D)発光層

本発明の発光素子において、発光層は燐光発光性化合物を含有する。本発明で用いる燐光発光性化合物は、三重項励起子から発光することができる化合物であれば特に限定されることはない。燐光発光性化合物としては、オルトメタル化錯体又はポルフィリン錯体を用いるのが好ましく、オルトメタル化錯体を用いるのがより好ましい。ポルフィリン錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。燐光発光性化合物は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

## 【0038】

本発明でいうオルトメタル化錯体とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社（1982年）、H. Versin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、71～77頁及び135～146頁、Springer-Verlag社（1987年）等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されないが、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体又は2-フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。これら誘導体は置換基を有してもよい。また、これらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の配位子を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であり、本発明ではロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。中でもイリジウムが特に好ましい。このようなオルトメタル化錯体を含む有機化合物層は、発光輝度及び発光効率に優れている。オルトメタル化錯体については、特願2000-254171号の段落番号0152～0180にもその具体例が記載されている。

## 【0039】

本発明で用いるオルトメタル化錯体は、Inorg. Chem., 30, 1685, 1991、Inorg. Chem., 27, 3464, 1988、Inorg. Chem., 33, 545, 1994、Inorg. Chim. Acta, 181, 245, 1991、J. Organomet. Chem., 335, 293, 1987、J. Am. Chem. Soc., 107, 1431, 1985 等に記載の公知の手法で合成することができる。

## 【0040】

発光層中の燐光発光性化合物の含有量は特に制限されないが、例えば0.1～70質量%であり、1～20質量%であるのが好ましい。燐光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満であるか、又は70質量%を超えると、その効果が十分に発揮されない場合がある。

## 【0041】

本発明において、発光層は必要に応じてホスト化合物、正孔輸送材料、電子輸送材料、電氣的に不活性なポリマーバインダー等を含有してもよい。

## 【0042】

上記ホスト化合物とは、その励起状態から燐光発光性化合物へエネルギー移動が起こり、その結果、該燐光発光性化合物を発光させる化合物である。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ボルフィリン化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。ホスト化合物は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

## 【0043】

正孔輸送材料は陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限

定されず、低分子材料であっても高分子材料であってもよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラソロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。

## 【0044】

電子輸送材料は陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、及び陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されず、例えばトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタロフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が使用可能である。

## 【0045】

ポリマーバインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケト



ン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等が使用可能である。ポリマーバインダーを含有する発光層は、湿式製膜法によって、容易に且つ大面積に塗布形成することができる。

## 【0046】

発光層の厚みは10～200nmとするのが好ましく、20～80nmとするのがより好ましい。厚みが200nmを超えると駆動電圧が上昇する場合があります、10nm未満であると発光素子が短絡する場合がある。

## 【0047】

## (E)電子輸送層

本発明の発光素子は、必要に応じて上述した電子輸送材料からなる電子輸送層を有してよい。電子輸送層は上述のポリマーバインダーを含有してもよい。電子輸送層の厚みは10～200nmとするのが好ましく、20～80nmとするのがより好ましい。厚みが200nmを越えると駆動電圧が上昇する場合があります、10nm未満であると発光素子が短絡する場合がある。

## 【0048】

## (F)正孔輸送層

本発明の発光素子は、必要に応じて上述した正孔輸送材料からなる正孔輸送層を有してよい。正孔輸送層は上述のポリマーバインダーを含有してもよい。正孔輸送層の厚みは10～200nmとするのが好ましく、20～80nmとするのがより好ましい。厚みが200nmを越えると駆動電圧が上昇する場合があります、10nm未満であると発光素子が短絡する場合がある。

## 【0049】

## (G)その他

本発明の発光素子は、特開平7-85974号、同7-192866号、同8-22891号、同10-275682号、同10-106746号等に記載の保護層を有していてもよい。保護層は発光素子の最上面に形成する。ここで最上面とは、基材、透明電極、有機化合物層及び背面電極をこの順に積層する場合には背面電極の外側表面を指し、基材、背面電

極、有機化合物層及び透明電極をこの順に積層する場合には透明電極の外側表面を指す。保護層の形状、大きさ、厚み等は特に限定されない。保護層をなす材料は、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものが素子内に侵入又は透過するのを抑制する機能を有しているものであれば特に限定されず、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が使用できる。

## 【0050】

保護層の形成方法は特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子センエピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等が適用できる。

## 【0051】

また、発光素子には水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けるのが好ましい。封止層を形成する材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン又はジクロロジフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Tl、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等)、金属フッ化物(MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等)、液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、該液状フッ素化炭素に水分や酸素の吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

## 【0052】

本発明においては、外部からの水分や酸素を遮断する目的で、有機化合物層を封止板、封止容器等の封止部材により封止する。本発明では、封止部材を背面電極側のみに設置しても、発光積層体全体を封止部材で覆ってもよい。有機化合物層を封止でき外部の空気を遮断することができれば、封止部材の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。封止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレ

ス、金属（アルミ等）、プラスチック（ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、ポリエステル、ポリカーボネート等）、セラミック等が使用できる。

#### 【0053】

封止部材を発光積層体に設置する際には、適宜封止剤（接着剤）を用いてよい。発光積層体全体を封止部材で覆う場合は、封止剤を用いずに封止部材同士を熱融着してもよい。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。

#### 【0054】

さらに本発明においては、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤（パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等）、塩素系溶剤、シリコンオイル類等が使用可能である。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0056】

##### 実施例 1

厚み0.2mmのガラス板を2.5cm角に切断して基材を作製し、これを真空チャンバー内に導入した。この基板上に、 $\text{SnO}_2$ 含有率が10質量%であるITOターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ（条件：基材温度100℃、酸素圧  $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ）によりITO透明電極を形成した。透明電極の厚みは0.2  $\mu\text{m}$ とし、その表面抵抗は10  $\Omega/\square$ であった。

#### 【0057】

透明電極を形成した基材を洗浄容器に入れIPA洗浄した後、UV-オゾン処理を30分間行った。続いてこの透明電極上にポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸水分散物(BAYER社製、Baytron P: 固形分1.3%)をスピコートし、150℃で2時間真空乾燥して厚み100nmの正孔注入層を形成した。

## 【0058】

次に、ポリビニルカルバゾール(Mw=63000、アルドリッチ製、正孔輸送材料兼ホスト材料)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(燐光発光材料)、及び2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD、電子輸送材料)を40:1:12の質量比でジクロロエタンに溶解し、塗布液を調製した。

## 【0059】

蒸着機器が併設されたグローブボックスを水分濃度30ppm、酸素濃度30ppmの窒素ガスで置換し、これに上記正孔注入層を形成した基材及び塗布液を入れた。グローブボックス内で基材をヒーター上にのせ、150℃で2時間乾燥した。続いて基材をヒーターから降ろし室温まで戻した後、グローブボックス内でスピコーターを用いて塗布液を正孔注入層の上に塗布し、100℃で2時間乾燥して厚み100nmの発光層を形成した。次に、発光層を形成した基材をグローブボックスに連結した蒸着機器に移し、発光層上にパターンニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、マグネシウム/銀合金(マグネシウム:銀=10:1(モル比))を0.25μm蒸着し、更に銀を0.3μm蒸着して背面電極を形成し、発光積層体を得た。

## 【0060】

得られた発光積層体をグローブボックス内に戻し、その透明電極及び背面電極にアルミニウムのリード線を結線した。これをガラス製の封止容器で紫外線硬化型接着剤(長瀬チバ製、XNR5493)を用いて封止し、実施例1の発光素子を作成した。

## 【0061】

実施例2

上記グローブボックスを、水分濃度30ppm、酸素濃度30ppmの窒素ガスに換えて

水分濃度70ppm、酸素濃度80ppmのアルゴンガスを用いて置換したこと以外は実施例 1 と同様に、実施例 2 の発光素子を作成した。

【 0 0 6 2 】

### 実施例 3

上記グローブボックスを、水分濃度30ppm、酸素濃度30ppmの窒素ガスに換えて水分濃度100ppm、酸素濃度100ppmのアルゴンガスを用いて置換したこと以外は実施例 1 と同様に、実施例 3 の発光素子を作成した。

【 0 0 6 3 】

### 比較例 1

上記グローブボックスを、水分濃度30ppm、酸素濃度30ppmの窒素ガスに換えて水分濃度200ppm、酸素濃度30ppmのアルゴンガスを用いて置換したこと以外は実施例 1 と同様に、比較例 1 の発光素子を作成した。

【 0 0 6 4 】

### 比較例 2

上記グローブボックスを、水分濃度30ppm、酸素濃度30ppmの窒素ガスに換えて水分濃度30ppm、酸素濃度200ppmのアルゴンガスを用いて置換したこと以外は実施例 1 と同様に、比較例 2 の発光素子を作成した。

【 0 0 6 5 】

### 比較例 3

上記塗布液を正孔注入層の上に塗布する工程を、上記グローブボックス内ではなく、空気中で行ったこと以外は実施例 1 と同様に、比較例 3 の発光素子を作成した。

【 0 0 6 6 】

### 比較例 4

上記発光積層体を封止容器で封止する工程を、上記グローブボックス内ではなく、空気中で行ったこと以外は実施例 1 と同様に、比較例 4 の発光素子を作成した。

【 0 0 6 7 】

### 実施例 4

グローブボックスに連結した蒸着機器内で、発光層上に2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス[3-(2-メチルフェニル)-3H-イミダゾ[4,5-b]ピリジン]を1 nm/秒の速度で蒸着して厚み0.024  $\mu$ mの電子輸送層を設け、その上に背面電極を設けたこと以外は実施例1と同様に、実施例4の発光素子を作成した。

【0068】

#### 発光輝度及び発光効率の評価

東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、上記のように得られた各発光素子に直流電圧を印加して発光させ輝度を測定し、各発光素子の最高輝度 $L_{\max}$ 、最高輝度 $L_{\max}$ が得られるときの電圧 $V_{\max}$ 、輝度200cd/m<sup>2</sup>で発光させたときの発光効率 $\eta_{200}$ 、輝度2000cd/m<sup>2</sup>で発光させたときの発光効率 $\eta_{2000}$ （外部量子効率）を求めた。また、各発光素子を85℃、95%RHの条件下で30日放置した後の最高輝度 $L_{\max}$ 、電圧 $V_{\max}$ 、並びに発光効率 $\eta_{200}$ 及び $\eta_{2000}$ を求め、耐久性を評価した。結果を表1に示す。

【0069】

【表 1】

		$L_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$V_{max}$ (V)	$\eta_{100}$ (%)	$\eta_{1000}$ (%)
実施例 1	初期	79000	11	12.4	10.2
	30日後	75000	11	12.1	9.9
実施例 2	初期	66000	11	11.2	10.0
	30日後	63000	11	10.7	9.6
実施例 3	初期	62000	11	10.5	9.1
	30日後	63000	11	10.0	8.8
比較例 1	初期	55000	13	9.2	8.1
	30日後	44000	14	8.1	5.3
比較例 2	初期	48000	15	8.1	6.9
	30日後	28000	17	6.2	4.5
比較例 3	初期	35000	18	7.7	4.8
	30日後	12000	22	5.7	2.4
比較例 4	初期	42000	18	8.0	4.8
	30日後	8600	25	4.5	1.4
実施例 4	初期	96000	11	17.4	14.9
	30日後	92000	11	16.8	14.1

## 【0070】

表 1 に示すように、発光層を製膜する工程、背面電極を製膜する工程及び封止部材を設置する工程を、いずれも水分濃度及び酸素濃度の低い雰囲気下で行った本発明の発光素子（実施例 1～4）は優れた発光輝度、発光効率及び耐久性を示した。各工程を水分濃度の高い雰囲気下で行った比較例 1 の発光素子、及び酸素濃度の高い雰囲気下で行った比較例 2 の発光素子においては、発光輝度、発光効率及び耐久性の低下が見られた。このことから、本発明では水分濃度及び酸素濃度をともに低くすることが重要であることが分かる。また、発光層を製膜する工程を空気中で行った比較例 3 の発光素子、及び封止部材を設置する工程を空気中で行った比較例 4 の発光素子においては、発光特性及び耐久性がより著しく悪化しており、発光層の製膜及び封止部材の設置は、いずれも水分濃度及び酸素濃度が低い雰囲気下で行うことが非常に望ましいことがわかる。

## 【0071】

【発明の効果】

以上詳述したように、三重項励起子を有効に利用した本発明の発光素子は、発光輝度、発光効率及び耐久性に優れ、製造コストが低く、且つ大面積化が可能であるためにフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光輝度、発光効率及び耐久性に優れ、製造コストが低く、且つ大面積化が可能であるためにフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子、並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の発光素子は、基材上に透明電極、燐光発光性化合物を含有する発光層を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を製膜して発光積層体を作成し、該発光積層体に封止部材を設置し有機化合物層を外部の空気から遮断して得られ、発光層を製膜する工程、背面電極を製膜する工程、及び封止部材を設置する工程が、水分濃度及び酸素濃度がともに100ppm以下である雰囲気下で行われることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社